

Bibliographic Information

Method for producing polyurethane foams from polyoxyalkylene polyols. Guettes, Bernd; Hinz, Werner; Scherzer, Dietrich; Tischer, Gerlinde; Knorr, Gottfried. (BASF A.-G., Germany). Ger. Offen. (1998), 12 pp. CODEN: GWXXBX DE 19630281 A1 19980129 Patent written in German. Application: DE 96-19630281, 19960726. CAN 128:154866 AN 1998:87813 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 19630281	A1	19980129	DE 1996-19630281	19960726

Priority Application

DE 1996-19630281	19960726
------------------	----------

Abstract

Polyurethane foams are manufd. from polyether polyols prepd. by reaction of alkylene oxides with H-reactive initiators and optionally other compds. with higher mol. wt. having ≥ 2 reactive H, which are treated with $C \geq 4$ carboxylic acids during and(or) after reaction of the alkylene oxides with the initiators. This treatment with carboxylic acids provides for improved processability such as problem-free establishment of a neutral point and avoiding deneutralization and filtration for formation of a homogeneous product.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 196 30 281 A 1**

②① Aktenzeichen: 196 30 281.1
②② Anmeldetag: 26. 7. 96
④③ Offenlegungstag: 29. 1. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C08 G 18/48
C 08 G 18/42,
C 08 G 18/66
C 08 G 65/26
C 08 G 65/32
C 08 G 63/668
C 08 G 63/85
C 08 L 75/04
C 08 J 9/04
F 25 D 23/06
// (C08G 18/48,
101:00)C08G 18/50,
18/52,18/60,18/56,
18/44,18/32,18/16,
18/63,C09K 21/14

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Güttes, Bernd, 03238 Sallgast, DE; Hinz, Werner, Dr.,
67227 Frankenthal, DE; Scherzer, Dietrich, Dr., 67433
Neustadt, DE; Tischer, Gerlinde, 01945 Ruhland, DE;
Knorr, Gottfried, Dr., 01987 Schwarzheide, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen

- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von
- a) organischen und/oder modifizierten organischen Di- und/oder Polyisocyanaten mit
 - b) Polyetherpolyolen, herstellbar durch Polymerisation von Alkylenoxiden an H-funktionellen Startern, sowie gegebenenfalls weiteren höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls
 - c) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln in Gegenwart von
 - d) Treibmitteln,
 - e) Katalysatoren sowie gegebenenfalls
 - f) weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,
- das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polyetherpolyole während und/oder nach der Alkylenoxidanlagerung an die H-funktionellen Startsubstanzen einer Behandlung mit Carbonsäuren mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen unterzogen werden.

DE 196 30 281 A 1

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Di- und/oder Polyisocyanaten mit Polyetherpolyolen, herstellbar durch Polymerisation von Alkylenoxiden an H-funktionellen Startern, sowie gegebenenfalls weiteren höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und weiteren üblichen Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen.

Die Herstellung von Polyurethanschäumstoffen durch Umsetzung von NCO-haltigen Verbindungen, insbesondere organischen Polyisocyanaten und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten bzw. Prepolymeren auf Basis von organischen Isocyanaten, mit höherfunktionellen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, beispielsweise Polyoxalkylenpolyaminen und/oder vorzugsweise organischen Polyhydroxylverbindungen ist vielfach beschrieben worden. Als Polyhydroxylverbindungen werden in Abhängigkeit von der gewünschten Art des fertigen Polyurethanschäumstoffes vorzugsweise Polyether- und/oder Polyesterole unterschiedlicher Zusammensetzung und mit unterschiedlichen Molekulargewichten eingesetzt und unter Mitverwendung der üblichen Zusatzstoffe, wie Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Treibmitteln und weiteren Hilfsmitteln, mit den Isocyanaten zu Polyurethanschäumen umgesetzt. Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung von Polyurethanschäumstoffen wird z. B. im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane", 1. Auflage, 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen und 2. Auflage, 1983, sowie 3. Auflage, 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl Hanser Verlag, München) gegeben.

Als Polyolkomponenten werden dabei für starre Schäume hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole, Saccharide und/oder hochfunktioneller Amine, gegebenenfalls im Gemisch mit niederkfunktionellen Alkoholen und/oder Aminen, und Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen und Alkylenoxiden bzw. aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Entsprechend der Anwendung werden die notwendigen Startsubstanzen gemischt, mit basischem Katalysator, insbesondere Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden, versetzt und bei erhöhten Temperaturen und Drücken mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- und/oder Propylenoxid, umgesetzt. Nach der Synthese wird der Katalysator durch Säureneutralisation, Destillation und Filtration entfernt. Als Säuren werden vor allem die beiden anorganischen Säuren Salzsäure und/oder Phosphorsäure wegen der genauen Steuerung des Äquivalenzpunktes und der technologisch einfachen Entfernung von eventuellen Säureüberschüssen verwendet.

Übliche Verfahren, wie z. B. in EP-A-59 368 oder auch DE-A-40 14 484 beschrieben, gehen von Neutralisation unter Einsatz von organischen oder anorganischen Säuren und nachfolgender Abtrennung der gebildeten Salze, insbesondere durch Filtration, aus. Auch bei speziellen Reinigungsmethoden unter Einsatz von sauren Salzen, wie in DE-A-38 01 504 beschrieben, wird der Roh-

polyetherol abschließend filtriert.

Wird die Neutralisation mit Carbonsäuren ausgeführt, so erhält man im Polyetherol teils unlösliche, teils lösliche Salze, welche im Polyol verbleiben. Die Neutralisation ist schwierig, da der Neutralpunkt in diesem Fall sehr exakt getroffen werden muß.

DE-A-41 20 432 und WO 93/00378 beschreiben die Verwendung von Dihydroxyfettsäuren als Polyurethanbausteine. Es werden Carboxyfunktionen tragende, ionisierbare Polyurethane erhalten, da die Carbonsäure unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht mit Isocyanaten reagiert und der Einbau in das Polyurethan allein über die Hydroxyfunktionen erfolgt.

DE-A-42 02 758 beschreibt, daß bestimmte erfindungsgemäße Hydroxycarbonsäuren mit Isocyanaten unter CO₂ Entwicklung und Schaumbildung reagieren. Die Hydroxycarbonsäuren werden durch Ringöffnung epoxidierter ungesättigter Fettsäuren mit Hydroxyverbindung, wie Wasser oder Alkoholen, erhalten. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyhydroxyfettsäuren ist in DE-A-33 18 596 und EP-A-237 959 beschrieben.

DE-A-42 15 647 und DE-A-42 42 018 beschreiben die Herstellung von Stoffen mit Amid- und Harnstoffgruppen. Carbonsäuren und Isocyanate werden in Gegenwart bestimmter Katalysatoren, nämlich heteroaromatischer Amine mit Substituenten mit +I- und +M-Effekt, umgesetzt.

EP-A-423 594 beschreibt die Herstellung von Polyurethan-Schäumstoffen, insbesondere mit dichter Außenzone, wobei als Treibmittel Salze aus organischen Carbonsäuren, insbesondere Milchsäure, und Aminen verwendet werden.

DE-A-40 41 119 beschreibt die Verwendung von mehrfunktionellen, nicht verseifbaren Alkoholen, erhältlich durch die ringöffnende Umsetzung epoxidierter Olefine und epoxidierter Fettalkohole mit niedermolekularen Diolen und Triolen, als Zusatz zu Polyolkomponenten.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumstoffen auf Basis organischer, insbesondere aromatischer Isocyanate und spezieller Polyetherpolyole, die mit organischen Säuren bei problemloser Einstellung des Neutralpunktes und Vermeidung von Deneutralisationsschritten unter Bildung homogener Umsetzungsprodukte und unter Vermeidung einer Polyolfiltration gereinigt werden, im Beisein üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe aufzuzeigen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei der Herstellung der Polyurethanschäumstoffe die Polyetherpolyole während und/oder nach der Alkylenoxidanlagerung an die H-funktionellen Startsubstanzen einer Behandlung mit Carbonsäuren mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen unterzogen werden.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumstoffen durch Umsetzung von

- organischen und/oder modifizierten organischen Di- und/oder Polyisocyanaten mit
- Polyetherpolyolen, herstellbar durch Polymerisation von Alkylenoxiden an H-funktionellen Startern, sowie gegebenenfalls weiteren höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls
- niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln

in Gegenwart von

- d) Treibmitteln,
- e) Katalysatoren sowie gegebenenfalls
- f) weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polyetherpolyole während und/oder nach der Alkylenoxidanlagerung an die H-funktionellen Startsubstanzen einer Behandlung mit Carbonsäuren mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen unterzogen werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser Polyurethanschäume als starre Polyurethanschäume im Kühl- und Wärmeisolierbereich und im Bauwesen sowie als flexible Polyurethanschäume im Möbel- und Automobilbereich.

In Abhängigkeit von der Art des gewünschten Polyurethanschaumes werden für flexible Polyurethanschäume insbesondere hochmolekulare Polyetherpolyole und für starre Polyurethanschäume insbesondere hochverzweigte Polyetherpolyole eingesetzt. Sie werden üblicherweise durch Polymerisation von Alkylenoxiden an H-funktionellen Startern hergestellt. Zur Herstellung von hochmolekularen Polyetherpolyolen für flexible Polyurethanschäume werden vorzugsweise zwei- und/oder dreifunktionelle Startersubstanzen, wie Ethylen-, Propylenglykol und/oder höhere Glykole bzw. Glykolpolyether und/oder Glycerin bzw. Trimethylolpropan und/oder zwei- und dreifunktionelle aminische Startersubstanzen, gegebenenfalls auch mit einem Anteil höherfunktioneller alkoholischer bzw. aminischer Substanzen, eingesetzt, einzeln oder im Gemisch mit Alkylenoxid umgesetzt, mit den erfindungsgemäß einzusetzenden organischen Säuren während und/oder nach der Alkylenoxidanlagerung behandelt und mit üblichen Polyurethankatalysatoren, Treibmitteln, Schaumstabilisatoren und weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zum Polyurethan umgesetzt. Zur Herstellung von hochverzweigten Polyetherpolyolen für starre Polyurethanschäume werden vorzugsweise höherfunktionelle alkoholische und/oder aminische Startersubstanzen, wie höherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide, gegebenenfalls gemeinsam mit niederfunktionellen Alkoholen und/oder mit aliphatischen bzw. aromatischen Aminen, eingesetzt, einzeln oder im Gemisch mit Alkylenoxid umgesetzt, mit den erfindungsgemäß einzusetzenden organischen Säuren während und/oder nach der Alkylenoxidanlagerung behandelt und mit den üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen zum Polyurethan umgesetzt. Als Alkylenoxide werden vor allem die niederen Alkylenoxide Ethylen-, Propylen- und Butylenoxid einzeln in blockweiser Anordnung und/oder im statistischen Gemisch von zwei oder drei Alkylenoxiden angelagert. Die Alkoxylierung wird vorzugsweise bei Temperaturen von 60 bis 140°C, insbesondere von 80 bis 120°C, und drucklos bzw. insbesondere bei leichten Überdrücken von 0,1 bis 1,0 MPa unter Zusatz basischer Katalysatoren, insbesondere von Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden, besonders bevorzugt von KOH, bzw. von aminischen Katalysatoren durchgeführt.

Die Behandlung mit den erfindungsgemäß einzusetzenden organischen Säuren wird während und/oder nach der Alkylenoxidanlagerung an die H-funktionellen Startsubstanzen vorgenommen. Vorzugsweise erfolgt sie während der Alkylenoxidanlagerung und hierbei insbesondere am Ende der aktiven Alkylenoxiddosierung bzw. während der Nachreaktionsphase und/oder nach der Alkylenoxidanlagerung.

Die Behandlung mit organischen Säuren wird vorzugsweise bei den entsprechend der Reaktionsphase anliegenden Temperaturen von 60 bis 140°C drucklos, bei leichten Überdrücken bzw. auch unter leichtem Vakuum vorgenommen.

Neben Salzbildungsreaktionen können auch Polykondensationsreaktionen, Veresterungsreaktionen bzw. Veretherungsreaktionen ablaufen. Um insbesondere Veresterungsreaktionsabläufe zu verstärken, ist es möglich, vor und/oder während der Behandlung mit den erfindungsgemäßen Carbonsäuren spezielle Katalysatoren, wie Titan- und/oder Zinnverbindungen, dem Reaktionsgemisch in Mengen von 2 bis 100 ppm Wirkstoffkonzentration zuzusetzen.

Für die erfindungsgemäße Behandlung mit organischen Säuren werden Carbonsäuren mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Hierfür kommen insbesondere gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren, alkylverzweigte Carbonsäuren, Carbonsäuren, die eine Sauerstofffunktion und/oder einen Ring in der Kette aufweisen, Dimer- und/oder Trimer-carbonsäuren sowie Carbonsäuregemische in Frage.

Beispielhaft seien genannt als gesättigte Carbonsäuren Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthensäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Milchsäure, als ungesättigte Carbonsäuren Lauroleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Isansäure und 6-Octadecinsäure, als alkylverzweigte Carbonsäuren Isovaleriansäure, 10-Methyloctadecansäure und 2-Ethylhexansäure, als Carbonsäuren, die eine Sauerstofffunktion aufweisen Ricinolsäure, Vernolsäure und 4-Keto-9,11,13-octadecatriensäure, als Carbonsäuren, die einen Ring in der Kette aufweisen, 13-(2-Cyclopentyl)-tridecansäure, als gesättigte und ungesättigte Di- und Tricarbonsäuren Sebacinsäure (Octan-1,8-dicarbonsäure) oder länger-kettige Dimer- und Trimer-carbonsäuren, wie beispielsweise C₃₆-Dimerfettsäure, und als Carbonsäuregemische Tallölfettsäure.

Die Carbonsäuren können einzeln oder als Gemisch untereinander zum Einsatz kommen. Es ist auch eine Kombination der erfindungsgemäß zu verwendenden Carbonsäuren mit den für die Katalysatorentfernung aus Polyetherolen üblicherweise zu verwendenden anorganischen oder organischen Säuren, wie z. B. Salzsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure, möglich.

Die Carbonsäuren werden vorzugsweise in einer Menge des 0,5 bis 10fachen der für die Neutralisation des basischen Katalysators notwendigen stöchiometrischen Menge eingesetzt. Üblicherweise beträgt das Verhältnis Carbonsäure zu Polyetherpolyol 1 zu 5 bis 1 zu 5000, insbesondere 1 zu 10 bis 1 zu 1000. Werden Gemische von Carbonsäuren mit anorganischen Säuren eingesetzt, so bezieht sich das genannte Verhältnis auf den Gesamtsäureeinsatz. Der Anteil der erfindungsgemäßen organischen Carbonsäuren mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen beträgt dabei mindestens 20, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtsäureeinsatz.

Vor der Behandlung mit den erfindungsgemäßen Carbonsäuren, insbesondere bei Behandlung nach der Alkylenoxidanlagerung, kann Wasser in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% vom Rohpolyetherol zugesetzt werden. Nach der Behandlung wird der Polyetherol bei 80 bis 120°C, gegebenenfalls unter Vakuum, destilliert oder die Alkylenoxidanlagerung wird in üblicher Weise abgeschlossen und es wird gegebenenfalls anschließend destilliert.

Die derart hergestellten Polyetherpolyole werden, ggf. in Kombination mit weiteren höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, mit den weiteren Komponenten zu Polyurethanschäumstoffen, insbesondere flexiblen oder starren Polyurethanschäumstoffen, umgesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß durch die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Carbonsäuren der Katalysator neutralisiert wird, die entstehenden Salze homogen im Polyol verbleiben können und bei der Polyurethansynthese als Emulgatoren bzw. Zusatzstoff wirken und somit spezielle Polyurethan/Polyisocyanurat-Strukturen herstellbar sind. Kombiniert ist auch eine Teilveresterung der erfindungsgemäßen Carbonsäure mit vorhandenen kürzeren Polyetherpolyolprodukten möglich. Die daraus entstehenden Polyetheresterole erlauben, spezielle Eigenschaften bei der Verarbeitung hinsichtlich besserer Treibmittellöslichkeit, Steuerung des hydrophoben/hydrophilen Charakters und emulgierende Eigenschaften einzustellen.

Die bei der Behandlung der basischen Polyetherole mit den Carbonsäuren entstehenden homogenen Umsetzungsprodukte bestehen vor allem aus den Carboxylaten und den Carboxylatderivaten, insbesondere den noch freie Carboxylgruppen tragenden Carboxylaten und den gegebenenfalls durch Polykondensation/Veresterung entstehenden Polyester- bzw. Polyetheresterprodukten. Erstere wirken durch Abspaltung von CO₂ als Treib- bzw. als Cotreibmittel und ermöglichen einen Ersatz bzw. einen Teilersatz des üblicherweise verwendeten Treibmittels, wie Wasser und/oder Alkane. Weiterhin wirken die Umsetzungsprodukte als Emulgatoren und helfen insbesondere bei polyolischen Mischstoffgemischen, wie zwischen Polyether- und Polyesterolen, als Lösungsvermittler. Es werden Inhomogenitäten und Entmischungen in den Polyurethansystemen und -komponenten vermieden.

Zur Herstellung der Polyurethanschäumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren finden, mit Ausnahme der erfindungsgemäß hergestellten Polyetherpolyole, die an sich bekannten Aufbaukomponenten Verwendung, zu denen im einzelnen folgendes auszuführen ist.

a) Als organische und/oder modifizierte organische Di- und/oder Polyisocyanate (a) kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise die aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Frage.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylendiisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylendiisocyanat-1,5, Tetramethylendiisocyanat-1,4, und vorzugsweise Hexamethylendiisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate wie Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydro-2-tolylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4', 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, und vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z. B. 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, Mischungen aus 2,4', 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischun-

gen aus Roh-MDI und Tolylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylenglykolen oder Polyoxyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis 6000, insbesondere mit Molekulargewichten bis 1500, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, modifiziertes 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanatmischungen, modifiziertes Roh-MDI oder 2,4- bzw. 2,6-Tolylendiisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethylen-glykole, -triolen und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus den nachfolgend beschriebenen Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z. B. auf Basis von 4,4', 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z. B. 2,4', 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

Besonders bewährt haben sich als organische Polyisocyanate und kommen daher vorzugsweise zur Anwendung: Mischungen aus Tolylendiisocyanaten und Roh-MDI oder Mischungen aus modifizierten, Urethangruppen enthaltenden organischen Polyisocyanaten mit einem NCO-Gehalt von 33,6 bis 15 Gew.-%, insbesondere solche auf Basis von Tolylendiisocyanaten, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengemischen oder Roh-MDI und insbesondere Roh-MDI mit einem Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengehalt 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 55 Gew.-%.

b) Als Polyetherpolyole werden die erfindungsgemäß hergestellten Polyetherpolyole, wie weiter oben beschrieben, verwendet. Daneben können weitere höhermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b), mitverwendet werden.

Als weitere höhermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen werden

zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 3000, verwendet. Der Einsatz hängt von den gewünschten Eigenschaften des herzustellenden Polyurethanschaumstoffes ab. Bewährt haben sich z. B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole. Der Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 150 bis 850 mg KOH/g und vorzugsweise 200 bis 600 mg KOH/g.

Insbesondere als weitere Polyole verwendet werden Polyetherpolyole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie z. B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a. oder Bleicherde, als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt werden.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamine, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethan.

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, Dialkanolamine, wie z. B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, wie z. B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose.

Die Polyetherpolyole besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 und Molekulargewichte von 300 bis 3000, vorzugsweise 300 bis 2000 und insbesondere 400 bis 2000.

Als Polyetherpolyole eignen sich ferner polymodifizierte Polyetherpolyole, vorzugsweise Pfropfpolyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z. B. im Gewichtsverhältnis

90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 70 : 30 bis 30 : 70, in zweckmäßigerweise den vorgenannten Polyetherpolyolen analog den Angaben der deutschen Patentschriften 11 11 394, 12 22 669 (US 3 304 273, 3 383 351, 3 523 093), 11 52 536 (GB 10 40 452) und 11 52 537 (GB 987 618) hergestellt werden, sowie Polyetherpolyoldispersionen, die als disperse Phase, üblicherweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.%, enthalten: z. B. Polyharnstoffe, Polyhydrazide, tert.-Aminogruppen gebunden enthaltende Polyurethane und/oder Melamin und die z. B. beschrieben werden in der EP-B-011 752 (US 4 304 708), US-A-4 374 209 und DE-A-32 31 497.

Die Polyetherpolyole können einzeln oder in Form von Mischungen mitverwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropfpolyetherpolyolen oder Polyesterpolyolen sowie den hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen, Polycarbonaten und/oder Polyetherpolyaminen gemischt werden.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z. B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35 : 35 bis 50 : 20 bis 32 Gew.-Teilen, und insbesondere Adipinsäure. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diole, insbesondere Mischungen aus 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z. B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z. B. ω -Hydroxycapronsäure.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole können die organischen, z. B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen, Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z. B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u. a., in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von klei-

ner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2, polykondensiert.

Die erhaltenen Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000 und insbesondere 600 bis 1500.

Die Polyesterpolyole können einzeln oder in Form von Mischungen mitverwendet werden. Auch sie können, ebenso wie die Polyetherpolyole, mit den nachstehend aufgeführten weiteren H-funktionellen Verbindungen gemischt werden.

Als hydroxylgruppenhaltige Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dihydroxyethoxy-diphenyl-dimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden zählen z. B. die aus mehrwertigen, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Aminoalkoholen oder Mischungen aus mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polymeren gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Geeignete Polyetherpolyamine können aus den oben genannten Polyetherpolyolen nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielhaft genannt seien die Cyanoalkylierung von Polyoxyalkylen-polyolen und anschließende Hydrierung des gebildeten Nitrils (US 3 267 050) oder die teilweise oder vollständige Aminierung von Polyoxyalkylenpolyolen mit Aminen oder Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren (DE 12 15 373).

c) Die Polyurethanschäume können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln (c) hergestellt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z. B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden Diöle und/oder Triöle mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise von 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diöle mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropy-

lenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triöle, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triölen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyurethanschäume Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b) zum Einsatz.

d) Zu Treibmitteln, welche zur Herstellung der Polyurethanschäume verwendet werden, gehören vorzugsweise Wasser, das mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid reagiert, und/oder physikalisch wirkende Treibmittel. Geeignet sind Flüssigkeiten, welche gegenüber den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten inert sind und Siedepunkte unter 100°C, vorzugsweise unter 50°C, insbesondere zwischen -50°C und 30°C bei Atmosphärendruck aufweisen, so daß sie unter dem Einfluß der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendbarer Flüssigkeiten sind Alkane, wie Heptan, Hexan, n- und iso-Pentan, vorzugsweise technische Gemische aus n- und iso-Pentanen, n- und iso-Butan und Propan, Cycloalkane, wie Cyclopentan und/oder Cyclohexan, Ether, wie Furan, Dimethylether und Diethylether, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Carbonsäurealkylester, wie Methylformiat, Dimethyloxalat und Ethylacetat und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Dichlormonofluormethan, Difluormethan, Trifluormethan, Difluorethan, Tetrafluorethan, Chlordifluorethane, 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan, 2,2-Dichlor-2-fluorethan und Heptafluorpropan. Auch Gemische dieser niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden. Geeignet sind ferner organische Carbonsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Ricinolsäure und carboxylgruppenhaltige Verbindungen.

Vorzugsweise Verwendung finden Wasser, Chlordifluormethan, Chlordifluorethane, Dichlorfluorethane, Pentangemische, Cyclohexan und Mischungen aus mindestens zwei dieser Treibmittel, z. B. Mischungen aus Wasser und Cyclohexan, Mischungen aus Chlordifluormethan und 1-Chlor-2,2-difluorethan und gegebenenfalls Wasser.

Diese Treibmittel werden üblicherweise der Komponente (b) zugesetzt. Sie können jedoch der Isocyanatkomponente (a) oder als Kombination sowohl der Komponente (b) als auch der Isocyanatkomponente (a) oder Mischungen dieser Komponenten mit den übrigen Aufbaukomponenten zugesetzt werden.

Die eingesetzte Menge des Treibmittels bzw. der Treibmittelmischung liegt bei 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polyolkomponente (b).

Dient Wasser als Treibmittel, so wird es vorzugsweise der Aufbaukomponente (b) in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Aufbaukomponente (b) zugesetzt. Der Wasserzusatz kann in Kombination mit dem Einsatz der anderen beschriebenen Treibmittel erfolgen.

Da die bei der erfindungsgemäßen Behandlung der Polyetherole mit den Carbonsäuren entstehenden Um-

setzungsprodukte durch Abspaltung von CO₂ ebenfalls als Treibmittel wirken, kann sich der Einsatz der o.g. Treibmittel verringern.

e) Als Katalysatoren (e) zur Herstellung der Polyurethanschäume werden insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome, insbesondere Hydroxylgruppen, enthaltenden Verbindungen der Komponente (b) und gegebenenfalls (c) mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen.

Zweckmäßigerweise verwendet werden basische Polyurethankatalysatoren, beispielsweise tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diaminodiethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Penta-methyl-diethylentriamin, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazin, z. B. N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, und Triethylendiamin. Geeignet sind jedoch auch Metallsalze, wie Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinndiethylhexoat und Dibutylzinndilaurat sowie insbesondere Mischungen aus tertiären Aminen und organischen Zinnsalzen.

Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen. Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b).

f) Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyurethanschäume können gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (f) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakterio-statische wirkende Substanzen.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z. B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z. B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z. B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnußöl, und Zellregler, wie Paraffine, Fettal-

kohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder Stabilisierung des Schaumes eignen sich ferner die oben beschriebenen oligomeren Acrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponente (b), angewandt.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abrießverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwespat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u. a. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pflanzpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (c), einverleibt, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Vliesen und Geweben aus natürlichen und synthetischen Fasern Werte bis 80 Gew.-% erreichen kann.

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetra-kis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethylmethan-phosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethyl-ester sowie handelsübliche halogenhaltige Flamm-schutzpolyole.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminium-oxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blägraphit oder Cyanursäurederivate, wie z. B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie z. B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blägraphit und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-polyadditionsprodukte verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammschutzmittel, bezogen auf die Komponente (b), zu verwenden.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und

K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag, München, Wien, 1. und 2. Auflage, 1966 und 1983 zu entnehmen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe werden die organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a), höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (c) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1 bis 1,05 : 1, beträgt. Falls die Polyurethanhartschaumstoffe zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponente (b) und gegebenenfalls (c) von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1, angewandt.

Die Polyurethanschaumstoffe werden vorteilhafterweise nach dem one shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, beispielsweise metallischen Formwerkzeugen, hergestellt. Üblich ist auch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf geeigneten Bandstraßen zur Erzeugung von Paneelen.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die Aufbaukomponenten (b), (d), (e) und gegebenenfalls (c) und (f) in der Komponente (A) zu vereinigen und als Komponente (B) die organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a) oder Mischungen aus den genannten Polyisocyanaten und gegebenenfalls Treibmittel (d) zu verwenden.

Die Ausgangskomponenten werden in Abhängigkeit vom Anwendungsfall bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, gemischt und in das offene oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das geschlossene Formwerkzeug eingebracht oder bei einer kontinuierlichen Arbeitsstation auf ein Band, das die Reaktionsmasse aufnimmt, aufgetragen. Die Vermischung kann, wie bereits dargelegt wurde, mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 110°C, vorzugsweise 30 bis 60°C und insbesondere 45 bis 50°C.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können in Abhängigkeit von den Einsatzstoffen alle üblichen Polyurethanschaumstoffe, insbesondere aber harte und flexible Polyurethanschaumstoffe, hergestellt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanhartschaumstoffe weisen üblicherweise eine Dichte von 0,02 bis 0,30 g/cm³, vorzugsweise von 0,025 bis 0,24 g/cm³ und insbesondere von 0,03 bis 0,1 g/cm³, auf. Besonders eignen sie sich als Isolationsmaterial im Bau- und Kühlmöbelsektor, z. B. als Zwischenschicht für Sandwichelemente oder zum Ausschäumen von Kühlschränken- und Kühltruhegehäusen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanweichschaumstoffe weisen üblicherweise eine Dichte von 15 bis 100 kg/m³ auf und werden insbesondere im Möbel- und Automobilbereich eingesetzt.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1 (Vergleich)

In einen 2 l-Reaktionskolben mit Rührer, Thermometer und Destillationseinrichtung wurden 1260 g eines alkalischen Polyetherols, hergestellt aus Saccharose, Glycerin und Wasser als hydroxylgruppenhaltiges Startergemisch und Propylenoxid unter Verwendung von 48%iger wäßriger Kalilauge als anionischer Katalysator, eingefüllt. Das Reaktionsprodukt mit einem Gehalt an Kalium von 890 ppm und einem pH-Wert von 11,5 wurde zur Neutralisation der alkalischen Bestandteile bei Raumtemperatur mit 1,1 ml Phosphorsäure und 5 Gew.-% Wasser, bezogen auf den Polyetherol, versetzt und bei einer Temperatur von 90°C über eine Zeit von 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Wasser aus dem Polyetherol destillativ bei einer Temperatur von 120°C und einem Druck von 4 mbar über eine Zeit von 8 Stunden entfernt. Die entstandenen Salze wurden über eine Druckfiltration abgetrennt. Der beheizbare Druckfilter wurde bei einer Temperatur von 105°C und einem Druck von 3 mbar betrieben. Es entstand ein Polyetherol mit folgender Spezifikation:

Hydroxylzahl = 408 mg KOH/g

Säurezahl = 0,04 mg KOH/g

pH-Wert = 7,8

Viskosität bei 25°C = 5750 mPa·s

Kaliumgehalt = 9 ppm

Wassergehalt = 0,08 Gew.-%.

Die Polyol-Komponente, bestehend aus:

40 Gew.-Teilen des in Beispiel 1 beschriebenen Polyols,
27 Gew.-Teilen eines Polyols auf Basis Saccharose/Glycerin/Propylenoxid, OH-Zahl 440 mg KOH/g,
13 Gew.-Teilen eines Polyols auf Basis Amin/Ethylenoxid/Propylenoxid, OH-Zahl 110 mg KOH/g,
4 Gew.-Teilen eines Polyols auf Basis Propylenglykol/Propylenoxid, OH-Zahl 250 mg KOH/g,
2 Gew.-Teilen Silikon-Stabilisator SR 321 (Firma OSI Specialties),
2 Gew.-Teilen Dimethylcyclohexylamin,
2 Gew.-Teilen Wasser und
10 Gew.-Teilen Cyclopentan,

wurde mit 120 Gew.-Teilen MDI-Rohprodukt, NCO-Gehalt 31,5 Masse-%, in einem Becher mit einem Volumen von 1 l intensiv vermischt.

Mit Hilfe einer Universalprüfmaschine wurde nach 3 min ein Bolzen mit einem Durchmesser von 20 mm in den Schaum gedrückt. Die Eindringtiefe betrug 10 mm (Bolzentest). Dieser Test ist geeignet, den Aushärteprozeß zu bestimmten Zeiten exakt zu ermitteln.

Im Bolzentest wurde nach 3 min ein Ergebnis von 15 N ermittelt.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

In einem 1,5 l Reaktionskolben mit Rührer, Thermometer und Destillationseinrichtung wurden 840 g eines alkalischen Polyetherols, hergestellt analog Beispiel 1, mit einem pH-Wert von 11,5 und einem Gehalt von 890 ppm Kalium zur Neutralisation mit 11,4 g Stearinsäure und 2 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Polyetherol, versetzt und über eine Zeit von 2 Stunden bei 130°C

gerührt. In einer sich anschließenden Destillation wurde das Restwasser bei einer Temperatur von 130°C und einem Vakuum von 10 mbar entfernt. Nach einer Zeit von 60 Minuten wies das Produkt einen Wassergehalt von 0,10 Gew.-% auf.

Das klare Produkt hatte folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl = 408 mg KOH/g
Säurezahl = 0,07 mg KOH/g
pH-Wert = 8,1
Viskosität bei 25°C = 5710 mPa·s
Kaliumgehalt = 86 ppm
Wassergehalt = 0,16 Gew.-%.

Es wurde ein Schaumstoff wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber 40 Gew.-Teile des in Beispiel 2 beschriebenen Polyols eingesetzt wurden.

Im Bolzentest wurde nach 3 min ein Ergebnis von 19 N ermittelt.

Beispiel 3 (Vergleich)

2500 g eines alkalischen Polyetherols, hergestellt aus Toluyldiamin, Ethylenoxid und Propylenoxid unter Verwendung von 48%iger wäßriger Kalilauge als anionischer Katalysator, mit einem Gehalt an Kalium von 407 ppm und einem pH-Wert von 12,4 wurden in einen 4 l-Reaktionskolben, ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Destillationseinrichtung, überführt. Das Produkt wurde mit 1,0 ml Phosphorsäure und 5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Polyetherol, versetzt und über eine Zeit von 2 Stunden bei einer Temperatur von 110°C gerührt. Durch eine sich anschließende Destillation bei einer Temperatur von 130°C und einem maximalen Druck von 6 mbar wurde in einer Zeit von 8 Stunden das Reaktionswasser aus dem Polyetherol entfernt. Die gebildeten Kaliumsalze wurden im Anschluß daran in einem Filtrationsschritt abgetrennt. Das Produkt wurde bei einer Temperatur von 110°C über einen Druckfilter mit Filtertuch bei einem Druck von 2,5 bar geleitet. Das so gereinigte Polyetherol besaß folgende Kennwerte:

Hydroxylzahl = 394 mg KOH/g
Säurezahl = 0,01 mg KOH/g
pH-Wert = 9,0
Viskosität bei 25°C = 14500 mPa·s
Kaliumgehalt = 12 ppm
Wassergehalt = 0,05 Gew.-%

Die Polyol-Komponente, bestehend aus:

30 Gew.-Teilen des in Beispiel 3 beschriebenen Polyols,
17 Gew.-Teilen eines Polyols auf Basis eines Mannich-Kondensates/Propylenoxid, OH-Zahl 550 mg KOH/g,
18 Gew.-Teilen eines Polyols auf Basis Saccharose/Propylenoxid, OH-Zahl 490 mg KOH/g,
15 Gew.-Teilen eines Polyols auf Basis Amin/Ethylenoxid/Propylenoxid, OH-Zahl 110 mg KOH/g,
4 Gew.-Teilen eines Polyols auf Basis Propylenglykol/Propylenoxid, OH-Zahl 250 mg KOH/g,
2 Gew.-Teilen Silikon-Stabilisator SR 321 (Firma OSI Specialties),
52 Gew.-Teilen Dimethylcyclohexylamin,
2 Gew.-Teilen Wasser und
10 Gew.-Teilen Cyclopentan,

wurde mit 140 Gew.-Teilen MDI-Rohprodukt, NCO-Gehalt 31,5 Masse-%, in einem Becher mit einem Volu-

men von 1 l intensiv vermischt.

Im Bolzentest wurde nach 3 min ein Ergebnis von 20 N ermittelt.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

In einem 4 l Reaktionskolben, ausgestattet mit Thermometer, Rührer und Destillationsaufsatz wurden 3000 g eines alkalischen Polyetherols, hergestellt analog Beispiel 3, mit einem pH-Wert von 12,4 und einem Kaliumgehalt von 407 ppm vorgelegt und mit 0,236 g Milchsäure und 2 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Polyetherol, versetzt. Die Mischung wurde bei einer Temperatur von 90°C über eine Zeit von 60 Minuten gerührt. In einer sich anschließenden Destillation wurde bei einer Temperatur von 120°C und einem maximalen Vakuum von 4 mbar über eine Zeit von 5 Stunden das Polyetherol getrocknet bis zu einem Wassergehalt von 0,07 Gew.-%. Das so neutralisierte klare Polyetherol besaß die Kennwerte:

Hydroxylzahl = 394 mg KOH/g
Säurezahl = nicht nachweisbar
pH-Wert = 9,5
Viskosität bei 25°C = 14395 mPa·s
Kaliumgehalt = 284 ppm
Wassergehalt = 0,075 Gew.-%.

Es wurde ein Schaumstoff wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber 30 Gew.-Teile des in Beispiel 4 beschriebenen Polyols eingesetzt wurden.

Im Bolzentest wurde nach 3 min ein Ergebnis von 25 N ermittelt.

Beispiel 5 (Vergleich)

In einen 2 l Reaktionskolben, ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Destillationsaufsatz, wurden 1700 g eines alkalischen Polyetherols aus Glycerin und Propylenoxid, unter Verwendung von 48%iger wäßriger Kaliumhydroxidlösung als anionischer Katalysator hergestellt, eingefüllt. Das Reaktionsprodukt enthielt 930 ppm Alkali in Form von Kalium und besaß einen pH-Wert von 12,1. Bei einer Temperatur von 80°C wurden zur Neutralisation 1,79 g Essigsäure und 2 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Polyetherol, hinzugefügt und 2 Stunden gerührt. Eine Destillation des im Polyetherol befindlichen Wassers schloß sich an. Dazu wurde das Reaktionsprodukt auf 120°C aufgeheizt und unter Vakuum, das langsam bis auf einen Wert von 8 mbar erhöht wurde, über eine Zeit von 8 Stunden destilliert bis zu einem Wassergehalt von 0,0091 Gew.-%. Anschließend wurden die entstandenen Kaliumazetatsalze in einem beheizbaren Druckfilter über ein Filtertuch und mit einem Druck von 2 bar filtriert. Das entstandene Reaktionsprodukt besaß folgende Spezifikation:

Hydroxylzahl = 402 mg KOH/g
Säurezahl = 0,17 mg KOH/g
pH-Wert = 6,6
Viskosität bei 25°C = 368 mPa·s
Kaliumgehalt = 216 ppm
Wassergehalt = 0,011 Gew.-%.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

In einem 1,5 l Laborkolben mit Rührer, Thermometer und Destillationseinrichtung wurden 1050 g eines alkali-

schen Polyetherols für Weichschaumanwendungen auf Basis Glycerin und Monoethylenglykol als Startergemisch, umgesetzt mit Propylenoxid und anschließend mit einem Propylenoxid/Ethylenoxidgemisch und unter Verwendung von 47%iger wäßriger Kalilauge als Katalysator, vorgelegt. Das Reaktionsgemisch mit einem pH-Wert von 10,9 und einem Kaliumgehalt von 940 ppm wurde mit 2 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Polyetherol, und 8,5 g Ricinolsäure versetzt und bei 100°C über eine Zeit von 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Produkt bei einer Temperatur von 130°C und einem Maximaldruck von 6 mbar über eine Zeit von 4 Stunden destillativ getrocknet. Das Produkt wies die folgenden Kennwerte auf:

Hydroxylzahl = 51,5 mg KOH/g
Säurezahl = 0,406 mg KOH/g
pH-Wert = 8,5
Viskosität bei 25°C = 652 mPa·s
Kaliumgehalt = 256 ppm
Wassergehalt = 0,41 Gew.-%.

Die Polyol-Komponente, bestehend aus:

94 Gew.-Teilen des in Beispiel 6 beschriebenen Polyetherols,
2 Gew.-Teilen eines Polyetherols auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid, OH-Zahl = 41 mg KOH/g,
30 Gew.-Teilen eines Polyetherols auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid, OH-Zahl = 465 mg KOH/g,
2,5 Gew.-Teilen Diethanolamin,
1,2 Gew.-Teilen Dabco,
0,3 Gew.-Teilen Dimethylaminopropylamin,
1,5 Gew.-Teilen Silikonstabilisator B 8631 (Fa. Goldschmidt) und
2,9 Gew.-Teilen Wasser,

wurde mit

100 Gew.-Teilen eines Prepolymeren aus Polymer-MDI, 4,4'-Monomer MDI, einem Polyetherol auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid, OH-Zahl = 41 mg KOH/g, und einem Polyetherol auf Basis Propylenglykol/Propylenoxid, OH-Zahl = 56 mg KOH/g,

im Becher intensiv vermischt und zur Umsetzung gebracht. Der entstandene Polyurethanschaum war hochelastisch, hatte bei Einsatz im Möbelbereich gute Dauergebrauchseigenschaften und bot einen hervorragenden Sitzkomfort.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

2700 g eines alkalischen Polyetherols für Weichschaumanwendungen auf Basis Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 43 g KOH/g, einem pH-Wert von 10,9 und einem Kaliumgehalt von 1070 ppm wurden in einem 4 l Laborglaskolben, ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Destillationsaufsatz, vorgelegt und mit 12 ml 2-Ethylcapronsäure und 2 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Polyetherol, drei Stunden lang bei einer Temperatur von 130°C gerührt. Zur Trocknung des Polyetherols schloß sich eine Destillation bei einer Temperatur von 130°C und einem maximalen Druck von 5 mbar über eine Zeit von 6 Stunden bis zu einem Wassergehalt von 0,085 Gew.-% an. In einem beheizbaren Druckfilter mit Filtertuch wurde das Polyetherol anschließend bei einer Temperatur von

110°C und einem Druck von 3 bar filtriert. Das so entstandene Reaktionsprodukt besaß die Kennwerte:

Hydroxylzahl = 38,7 mg KOH/g
Säurezahl = 0,22 mg KOH/g
pH-Wert = 7,9
Viskosität bei 25°C = 607 mPa·s
Kaliumgehalt = 94 ppm
Wassergehalt = 0,096 Gew.-%

Die Polyol-Komponente, bestehend aus:

90 Gew.-Teilen des in Beispiel 7 beschriebenen Polyetherols,
3 Gew.-Teilen eines Polyetherols auf Basis Glycerin/Propylenoxid/Ethylenoxid, OH-Zahl = 41 mg KOH/g,
3 Gew.-Teilen Glycerin,
20 Gew.-Teilen eines Polyetherols auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid, OH-Zahl = 465 mg KOH/g,
1,0 Gew.-Teilen Silikonstabilisator B 4690 (Fa. Goldschmidt),
1,0 Gew.-Teilen Dabco Lupragen N 201,
0,4 Gew.-Teilen Dimethylaminopropylamin und
3,1 Gew.-Teilen Wasser,

wurde mit

100 Gew.-Teilen Polymer-MDI, NCO-Gehalt = 31,5%,

in einem Becher intensiv vermischt und zur Umsetzung gebracht. Der entstandene Polyurethanweichschaum war für die Herstellung hochbeanspruchbarer Formschäume für den Autopolsterbereich mit hervorragendem Sitzkomfort bei guten Dauergebrauchseigenschaften geeignet.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanschäume wiesen sehr gute physiko-mechanische Kennwerte auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von

- a) organischen und/oder modifizierten organischen Di- und/oder Polyisocyanaten mit
- b) Polyetherpolyolen, herstellbar durch Polymerisation von Alkylenoxiden an H-funktionellen Startern, sowie gegebenenfalls weiteren höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls
- c) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln

in Gegenwart von

- d) Treibmitteln,
- e) Katalysatoren sowie gegebenenfalls
- f) weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß die Polyetherpolyole während und/oder nach der Alkylenoxidanlagerung an die H-funktionellen Startsubstanzen einer Behandlung mit Carbonsäuren mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen unterzogen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren gesättigte Carbonsäuren sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren ungesättigte Car-

bonsäuren sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren alkylverzweigte Carbonsäuren sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren eine Sauerstoff- 5
funktion aufweisen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren einen Ring in der 10
Kette aufweisen.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren Dimer- und/oder 10
Trimer-carbonsäuren sind.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren Carbonsäuregemi- 15
sche sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren 20
einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 20
dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren in einer Menge des 0,5 bis 10fachen der für die Neutralisation des basischen Katalysators notwendigen stöchiometrischen Menge eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, 25
dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Polyetherpolyole mit den Carbonsäuren bei Temperaturen von 60 bis 180°C erfolgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, 30
dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder während der Behandlung der Polyetherpolyole mit den Carbonsäuren Polykondensationskatalysatoren in einer Menge von 1 bis 100 ppm metallische Wirk-
substanz, bezogen auf das Polyetherol, zugesetzt 35
werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, 35
dadurch gekennzeichnet, daß als Polykondensationskatalysator Titan- und/oder Zinnverbindungen verwendet werden.

14. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 40
bis 13 hergestellten Polyurethane als starre Polyurethanschäume im Kühl- und Wärmeisolierbereich sowie im Bauwesen.

15. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 45
bis 13 hergestellten Polyurethane als flexible Polyurethanschäume im Möbel- und Automobilbereich.

50

55

60

65

- Leerseite -